

053912

7 EPD0001EPD

PN - JP2000198809 A 20000718
 PD - 2000-07-18
 PR - JP19980377242 19981229
 OPD - 1998-12-29
 TI - PRODUCTION OF ALFA, BETA-UNSATURATED CARBOXYLIC ACID OR ITS SALT (CO)POLYMER
 IN - ITO RYUICHI; KAGARA YASUYUKI; TSUNEKAWA TOSHIO
 PA - SANYO CHEMICAL IND LTD
 EC - C08F20/04
 IC - C08F2/38 ; C08F20/04 ; C08F22/02

WPI DERWENT

TI - Production of alpha, beta-unsaturated carboxylate (co)polymer without damaging reactors involves using radical polymerization initiator, hypophosphorous acid, and specific chain transfer agent
 PR - JP19980377242 19981229
 PN - JP2000198809 A 20000718 DW 200061 C08F2/38 010pp
 PA - (SANN) SANYO CHEM IND LTD
 IC - C08F2/38 ; C08F20/04 ; C08F22/02
 AB - JP2000198809 NOVELTY - A method of producing alpha , beta -unsaturated carboxylic acid or carboxylate (co)polymer comprises polymerizing alpha , beta -unsaturated carboxylic acid or carboxylate monomer in the presence of a radical polymerization initiator, hypophosphorous acid or its salt, and a specific chain transfer agent.
 - DETAILED DESCRIPTION - The chain transfer agent of formula $Q((C(O)PO(X1)x A1(C(O))r X2)m(C(O))A 2Z)n(I)$.
 - Q = n-valent organic group given by removing OH or COOH groups from polyol, polyphenol, or polycarboxylic acid;
 - X1 = carbonyl group or -CONH-;
 - A1, A2 = 1-8C alkylene group;
 - X2 = O, S, or NH;
 - Z = SH, SR, SSR, or CX 3;
 - R = 1-20C alkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, aryloxy, or cycloalkyl;
 - X = Cl or Br;
 - p, q, r, x = 0 or 1;
 - m = 0 or 1-50;
 - n = 2-100.
 - USE - For producing alpha , beta -unsaturated carboxylic acid or carboxylate (co)polymer. The (co)polymer is used as a textile improver, metal ion scavenger, scale inhibitor, or dispersant for inorganic pigment.
 - ADVANTAGE - The resultant (co)polymer is colorless and transparent, having no odor.
 - (Dwg. 0/0)

OPD - 1998-12-29
 AN - 2000-530527 [61]

PAJ/JPO

PN - JP2000198809 A 20000718
 PD - 2000-07-18
 AP - JP19980377242 19981229

BEST AVAILABLE COPY

- IN - KAGARA YASUYUKI; TSUNEKAWA TOSHIO; ITO RYUICHI
- PA - SANYO CHEM IND LTD
- TI - PRODUCTION OF ALFA, BETA-UNSATURATED CARBOXYLIC ACID OR ITS SALT (CO)POLYMER
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject α , β -unsaturated carboxylic acid (salt) (co)polymer that can solve the problems of increased production hours, corrosion of a reactor vessel, discoloration and the stability with the time passage and is useful as a scouring effect-increasing agent for fibers by radical polymerization of monomers in combination of a hypophosphorous acid (or its salt) and a specific radical polymerization chain transfer as catalysts.
- SOLUTION: (A) An α , β -unsaturated carboxylic acid monomer (or its salt) is polymerized in the presence of (B) a radical polymerization initiator, (C) hypophosphorous acid (or its salt), and (D) a radical polymerization chain transfer represented by the formula [Q is an n-valent organic group, for example, a remaining group after removing OH groups from polyhydric alcohol or polyhydric phenol; X1 is carbonyl, -CONH-; A1, A2 are each a 1-8C alkylene; X2 is O, S, NH or the like; Z is a chain-transfer group, for example, SH, SR (R is a 1-20C alkyl, an aryl or the like; X is Cl, Br) or the like; p, q, r, x are each 0, 1; l, m are each 1-50; n is 2-100] at a mass ratio of the component C/the component D of 1/10-10/1.
- I - C08F2/38 ; C08F20/04 ; C08F22/02

BEST AVAILABLE COPY

0539-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-198809 ←

(P2000-198809A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1
20/04		20/04	4 J 1 0 0
22/02		22/02	

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-377242

(22) 出願日 平成10年12月29日 (1998.12.29)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 加々良 靖之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 恒川富志男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 伊藤隆一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α , β -不飽和カルボン酸 (塩) (共) 重合体の製造方法

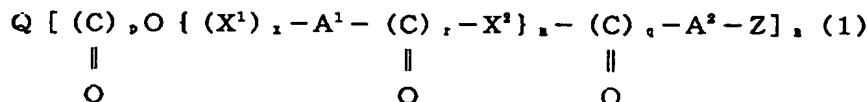
(57) 【要約】

【課題】 反応容器の腐食、連鎖移動剤による着色などの問題がなく、水溶液の経日安定性に優れた、 α , β -不飽和カルボン酸 (塩) (共) 重合体の製造方法を得る。

【解決手段】 α , β -不飽和カルボン酸 (塩) 単量体を、ラジカル重合開始剤、次亜リン酸 (塩) および特定の構造のラジカル重合用連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合をすることを特徴とする α , β -不飽和カルボン酸 (塩) (共) 重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -不飽和カルボン酸（塩）単量体を、ラジカル重合開始剤、次亜リン酸（塩）および下記一般式



式(1)中、Qは多価アルコールもしくは多価フェノールからOHを除いた残基、および多価カルボン酸からCOOHを除いた残基から選ばれるn価の多価有機基、 X^1 はカルボニル基またはCONH-、 A^1 、 A^2 は炭素数1~8のアルキレン基、 X^2 は酸素原子、硫黄原子またはNH基、ZはSH、SR、SSR、 CX_3 （Rは炭素数1~20のアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシ、アリーロキシまたはシクロアルキル基で、ハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。Xは塩素原子または臭素原子。）からなる群から選ばれる連鎖移動基、p、q、r、xはそれぞれ0または1、mは0または1~50の整数、nは2~100の整数を表し、[]内および、mが2~50の場合の{}内はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【請求項2】 α 、 β -不飽和カルボン酸（塩）が（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物またはその水溶液である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 次亜リン酸（塩）と一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤との比率が、質量比で1/100~20/1である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)において、ZがSHである請求項1~3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】 一般式(1)において、pとqが0である請求項1~4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】 一般式(1)において、rとxが0、 X^2 が酸素原子である請求項1~5のいずれか記載の製造方法。

【請求項7】 一般式(1)においてmが0である請求項1~6のいずれか記載の製造方法。

【請求項8】 一般式(1)において、nが2~8である請求項1~7のいずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸（塩）の（共）重合体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、重量平均分子量50,000以下の低分子量 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその塩の重合物は、繊維の精練性向上剤、金属イオン封鎖剤、

一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合をすることを特徴とする α 、 β -不飽和カルボン酸（塩）（共）重合体の製造方法。

スケール防止剤、無機顔料の分散剤などに使用されている。これらの用途には、性能及び取り扱いの点から重量平均分子量10,000以下で、且つ溶液とした製品の粘度が1,000cP以下の低粘度のものが求められる場合が多く、この範囲の分子量のものを得るために様々な方法が提案されてきた。

【0003】 α 、 β -不飽和カルボン酸のラジカル重合において最近では次亜リン酸（塩）の利用が幾つか提案されている。例えば特開平3-9905号公報においては、次亜リン酸（塩）と過酸化水素及び過硫酸ソーダからなるレドックス重合を行うことにより様々な分子量で、且つ無色透明のものが得られるが、次亜リン酸（塩）の使用量が多いため、この方法で得られた製品、特に未中和品の場合は経日変化で白色の「おり」なるものが発生し、製品外観の劣化を起こし易い。この「おり」は次亜リン酸（塩）がポリマー末端に配位しなかったものが変性したものであると考えられる。また当該方法においては、僅かな量でも金属類を腐食する過酸化水素を使用しているため、ステンレス等金属製の反応容器は使用できず、ガラスライニングされた反応容器等、耐腐食性を有する設備を必要とするなど重合設備の制限を受ける。

【0004】次亜リン酸（塩）を使用せずに重合を行う方法としては、特開平6-313004号公報に連鎖移動定数(Cs)が 3×10^{-4} ~ 100×10^{-4} の溶媒系で重合を行う方法を開示しているが、水系にするには脱溶剤工程が必要となり、時間やコストが掛かるといった問題があり、しかも製品に溶剤臭気が残存するといった問題がある。このほか特開平9-95501号公報や特開平9-95506号公報に記載のメルカプタン誘導体を連鎖移動剤として使用する方法や、或いはアミン類などのラジカル重合用連鎖移動剤を活用する方法もあるが、これらの連鎖移動剤のみを用いると、重合物を10,000程度の重量平均分子量になるよう添加すると臭気が悪くなったり、連鎖移動剤に由来する着色現象が起こることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来の方法では、得られた α 、 β -不飽和カルボン酸（塩）

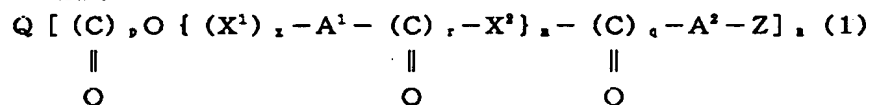
（共）重合体は、高濃度品を得るための脱溶剤工程を含めた濃縮工程の必要性による製造時間の増加、さらには金属などの反応容器の腐食の問題や連鎖移動剤による着色の問題、また、特に未中和品の場合においては、経日安定性に優れた製品が得られにくいといった問題を有す

る。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、次亜リン酸（塩）及び特定のラジカル重合用連鎖移動剤を併用してラジカル重合をすることにより、前記問題を解決できることを見だし本発明に到達した。

一般式



式(1)中、Qは多価アルコールもしくは多価フェノールからOHを除いた残基、および多価カルボン酸からCOOHを除いた残基から選ばれるn価の多価有機基、X¹はカルボニル基またはCONH-、A¹、A²は炭素数1~8のアルキレン基、X²は酸素原子、硫黄原子またはNH基、ZはSH、SR、SSR、CX₃（Rは炭素数1~20のアルキル、アリール、アラールキル、アルコキシ、アリーロキシまたはシクロアルキル基で、ハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。Xは塩素原子または臭素原子。）からなる群から選ばれる連鎖移動基、p、q、r、xはそれぞれ0または1、mは0または1~50の整数、nは2~100の整数を表し、[]内および、mが2~50の場合の{}内はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、α、β-不飽和カルボン酸（塩）としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸などのα、β-不飽和カルボン酸もしくはその無水物；並びにこれらα、β-不飽和カルボン酸のアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）塩、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）塩、アンモニウム塩、有機アミン（アルカノールアミン、低級アルキルアミンなど）塩、これら2種以上の併用などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、これらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩およびこれら2種以上の併用である。

【0009】本発明の効果を害しない範囲で、共重合可能な他の単量体との共重合体とさせることもできる。共重合可能な他の単量体としては、例えば(a)芳香族エチレン性不飽和単量体：スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、ビニルナフタレン類、ジクロルスチレン等のスチレン類のハロゲン置換体など；(b)炭素数2~24の脂肪族エチレン性不飽和単量体：エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、ブタジエン、イソプレンなど；(c)炭素数5~30の脂環式エチレン性不飽和単

【0007】すなわち本発明は、α、β-不飽和カルボン酸（塩）単量体をラジカル重合開始剤、次亜リン酸（塩）および下記一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合をすることを特徴とするα、β-不飽和カルボン酸（塩）(共)重合体の製造方法である。

量体：シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなど；(d)炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレートなど；(e)ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート：ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(a)、(d)および(e)である。

【0010】共重合体において、α、β-不飽和カルボン酸（塩）以外の単量体の含有量は、質量基準で、通常0~60%、好ましくは0~30%であり、特に好ましくは1~20%である。

【0011】一般式(1)において、Qとしては多価アルコールまたは多価フェノールからOHを除いた残基、多価カルボン酸からCOOHを除いた残基があげられる。多価アルコールとしては、炭素数2~8のアルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなど）、環状基を有する炭素数5~10のジオールなどの2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオールなどの炭素数3~12の3価アルコール；ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ジグリセリンなどの炭素数4~20の4価アルコール；および更に高い官能基数を有するアルコール類、たとえばペンチトール（アドニトール、アラビトール、キシリトールなど）、ヘキシトール（ソルビトール、マンニトール、イジトール、タリトール、ズルシトールなど）、糖類〔ショ糖、単糖類（グルコース、マンノース、フラクトース、ソルボースなど）、少糖類（クレハロース、ラクトース、ラフィノースなど）など〕；グルコシド〔たとえばポリオール（グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのアルカンポリオール）のグルコシド〕；ポリ

アルカンポリオール[たとえばトリグリセリン、テトラグリセリンなどのポリグリセリン]；ポリペンタエリスリトール(ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなど)；シクロアルカンポリオール[テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノールなど]などが挙げられる。さらに、重合度100までのポリビニルアルコールをあげることができる。

【0012】多価アルコールとしてはさらに、ジ-およびトリエタノールアミン；炭素数2～20のアルキルアミン類、炭素数2～6のアルキレンジアミンたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、炭素数4～18のポリアルキレンポリアミンたとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族アミン類、アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニン、ジフェニルエーテルジアミンなどの炭素数6～24の芳香族アミン類、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミンなどの炭素数5～24の脂環式アミン類、アミノエチルピペラジン等のアミン類のアルキレンオキサイド付加物(付加モル数100以下)があげられる。

【0013】多価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールスルホンなどのビスフェノール類；フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物(ノボラック)、ポリフェノールなど数平均分子量が1000以下のものが挙げられる。

【0014】多価カルボン酸としては、2価カルボン酸[(1)炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸など)；(2)炭素数8～20の脂環式ジカルボン酸(シクロヘキサンジカルボン酸、メチルメジック酸など)；(3)炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸など)；(4)側鎖に炭素数4～35の炭化水素基を有するアルキルもしくはアルケニルコハク酸(イソドデセニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸など)]、3価以上のカルボン酸類[(1)炭素数7～20の脂肪族ポリカルボン酸(1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシアプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸など)；(2)炭素数9～20の脂環式ポリカルボン酸(1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸など)；(3)炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸および1, 2, 4-ナフタ

レントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など)]等があげられる。さらに重合度100までの不飽和ポリカルボン酸の重合物があげられる。

【0015】一般式(1)において、連鎖移動基Zとしては、SH、SR、SSR、CX₃(Rは炭素数1～20のアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシ、アリーロキシまたはシクロアルキル基で、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い。Xは塩素原子、臭素原子。)があげられる。これらのうち、好ましいものはSHである。

【0016】一般式(1)において、Qが多価アルコールまたは多価フェノールの残基の場合pは0であり、多価カルボン酸残基の場合pは1である。pが0の場合、xおよびqはそれぞれ0または1、rは0である。pが1の場合、xは0であり、qおよびrはそれぞれ0または1である。

【0017】一般式(1)において、連鎖移動剤としての効果および水溶液の経日安定性の点から、mは0または1～30、nは2～8が好ましい。さらに好ましくはmが0、nが2～8である。pおよびqは0が好ましい。また、mが0でないとき、rおよびxは0が好ましく、X²は酸素原子が好ましい。

【0018】一般式(1)で表される連鎖移動剤は、ZがSHの場合例えば次のような方法で製造することが出来る。

連鎖移動剤1(pが0、qが0、mが0の場合)

多価アルコールのアルキレングリコールエーテルの末端をチオニルクロライド等で塩素化した後、水硫化アルカリと反応させる。また、ω-メルカプト-アルキルアルコールと多価アルコールとをエーテル化する。具体的な連鎖移動剤としては、エチレングリコール-ジ-2-メルカプトエチルエーテル、トリメチロールアプロパン-トリ-2-メルカプトエチルエーテル、ペンタエリスリトール-テトラ-2-メルカプトエチルエーテル等があげられる。

【0019】連鎖移動剤2(pが1、qが0、mが0の場合)

ω-メルカプト-アルキルアルコールと多価カルボン酸とエステル化する。具体的な連鎖移動剤としては、マレイン酸-ジ-2-メルカプトエチルエステル、フマル酸-ジ-2-メルカプトエチルエステル、アジピン酸-ジ-2-メルカプトエチルエステル、テレフタル酸-ジ-2-メルカプトエチルエステル等があげられる。

【0020】連鎖移動剤3(pが0、xが0、qが0、rが0の場合)

ω-メルカプト-アルキルアルコールに環状エーテルを付加した後、多価アルコールとエーテル化する。あるいは多価アルコールに環状エーテルを付加し、末端をチオニルクロライド等で塩素化した後、水硫化アルカリと反

応させる。具体的な連鎖移動剤としては、ポリオキシエチレングリコール-ジ-2-メルカプトエチルエーテル等があげられる。

【0021】連鎖移動剤4 (pが1、xが0、qが0、rが0の場合)

ω -メルカプト-アルキルアルコールに環状エーテル(環状サルファイド、環状イミン)を付加した後、多価カルボン酸とエステル化する。

【0022】連鎖移動剤5 (pが0、xが1、qが1、rが0の場合)

多価アルコールに環状ラクトン(環状ラクタム)を付加した後、 ω -メルカプト-カルボン酸でエステル化(アミド化)する。具体的な連鎖移動剤としてはトリエタノールアミン- ϵ -カプロラクトン付加物-トリ-3-メルカプトプロピオン酸エステル等があげられる。

【0023】連鎖移動剤6 (pが0、xが1、qが0、rが0の場合)

多価アルコールに環状ラクトン(環状ラクタム)を付加した後、 ω -メルカプト-ハロゲン化エーテル化(アミノ化)する。具体的な連鎖移動剤としてはトリエタノールアミン- ϵ -カプロラクトン付加物-トリ-2-メルカプトエチルエーテル等があげられる。

【0024】連鎖移動剤7 (pが0、xが0、qが1、rが0の場合)

多価アルコールに環状エーテル(環状サルファイド、環状イミン)を付加し、 ω -メルカプト-カルボン酸でエステル化(アミド化)する。この方法で製造できる連鎖移動剤としては、次のものがあげられる。

(1) アルキレン(エチレングリコール、プロピレングリコール)にアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド等)を1~100モル付加し、末端を3-メルカプトプロピオン酸でジエステルとしたもの。ポリオキシエチレングリコール(数平均分子量630)ジ-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量600)ジ-3-メルカプトプロピオン酸エステル等。

(2) 3価以上の多価アルコール(グリセリン、ペンタエリスリトール、ショ糖等)にアルキレンオキシドを1~150モル付加し、末端を3-メルカプトプロピオン酸でジエステルとしたもの。ペンタエリスリトールエチレンオキシド20モル付加物のテトラ-3-メルカプトプロピオン酸エステル等。

(3) ポリ酢酸ビニル(重量平均分子量50,000、酸度10%)を2-メルカプト酢酸でエステル化したもの。

【0025】連鎖移動剤8 (pが1、xが0、qが1、rが0の場合)

多価カルボン酸に環状エーテル(環状サルファイド、環

状イミン)を付加した後、 ω -メルカプト-カルボン酸でエステル化(チオエステル化、アミド化)する。具体的な連鎖移動剤としては、アジピン酸プロピレンオキシド4モル付加物-ジ-2-メルカプト酢酸エステル等があげられる。

【0026】連鎖移動剤9 (pが1、xが0、qが0、rが1の場合)

多価カルボン酸に環状ラクトン(環状ラクタム)を付加した後、 ω -メルカプト-アルコールでエステル化する。

【0027】これら連鎖移動剤のうち、好ましいものは連鎖移動剤1~6であり、さらに好ましいものは連鎖移動剤1~4であり、特に好ましいものは連鎖移動剤1~3である。

【0028】連鎖移動剤3から9の製造において、例えば環状エーテルと環状ラクトンを共付加することも可能であり、共付加する場合ランダム共付加、ブロック共付加のいずれでも良い。上記化合物において、環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド等があげられ、環状チオエーテルとしてはエビスルファイド等があげられ、環状イミンとしてはエチレンイミン等があげられる。これらは共付加することも可能であり、共付加する場合ランダム共付加、ブロック共付加のいずれでも良い。これらのうち、好ましいものは環状エーテルであり、さらに好ましいものはエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびこれらの混合物である。

【0029】上記化合物において、環状ラクトンとしては ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン等があげられ、環状ラクタムとしては ϵ -カプロラクタム等があげられる。これらは共付加することも可能であり、共付加する場合ランダム共付加、ブロック共付加のいずれでも良い。

【0030】一般式(1)で表される連鎖移動剤の本旨は、複数の連鎖移動基が、相互に少なくとも2個の官能基(エーテル、エステル、アミド等)を隔てて存在することにあり、このことにより初めて分子量分布の狭い重合体の製造を可能ならしめたものである。

【0031】上記条件を満足するものであれば、求める重合体の性状により、任意にその構造を選択することができる。例えば連鎖移動剤3で言えば付加する環状エーテルは、(メタ)アクリル酸(塩)重合体を得るためにはエチレンオキシドが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル重合体やスチレン重合体を得るためにはプロピレンオキシドが好ましい。

【0032】本発明の製造法において使用する次亜燐酸(塩)および一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤の量は、単量体に対し通常0.001~50質量%、好ましくは0.01~30質量%、特に好ましく

は0.1~20質量%である。

【0033】次亜リン酸(塩)としては次亜リン酸、次亜リン酸のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属塩およびまたは次亜リン酸とアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン類などのアルカリ性物質との中和により得られた無機或いは有機のアンモニウム塩などを挙げることができる。これらのうち好ましいものは、次亜リン酸および次亜リン酸ナトリウムである。次亜リン酸(塩)と一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤との使用比率は臭気および着色発生防止の点から、質量比で、好ましくは1/100~20/1、さらに好ましくは1/20~20/1、特に好ましくは1/10~10/1である。

【0034】ラジカル重合開始剤としては、遊離基を生成して重合を開始させるタイプのもの、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-アルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネイト)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)などのアゾ化合物; ジベンゾイルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、過コハク酸などの有機過酸化物; 過硫酸塩、過ホウ酸塩等の無機過酸化物などが使用できる。過酸化水素やレドックス系開始剤等を使用することができる。これらは2種以上を併用してもよい。ラジカル重合開始剤の量は単量体に対して、通常0.01~20質量%、好ましくは0.05~5質量%である。

【0035】ラジカル重合開始剤と次亜リン酸(塩)および一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤の比率は、目的とする α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)(共)重合体の重量平均分子量により決定されるが、本発明の場合、通常、質量比で10/1~1/100である。好ましくは5/1~1/50である。

【0036】重合方法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁および塊状重合のいずれでも良いが、分子量分布の狭い重合体を得るためには溶液重合が好ましい。溶液重合の場合の溶剤としては、水、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、ケトン類(アセトン、メチルイソブチルケトン等)、エーテル類(テトラヒドロフラン等)、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、

ヘプタン等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、ハロゲン系溶剤(エチレンジクロライド等)およびこれらの混合物等があげられる。滴下重合等を行う場合これらの溶剤は、単量体に混合しても、または重合前に予め重合容器に仕込んでおいても良い。

【0037】本発明の製造方法で得られる(共)重合体の分子量の調節は、ラジカル重合開始剤の量および重合温度、さらには単量体の投入速度などの操作によって可能である。ラジカル重合開始剤の量が多ければ多いほど、また重合温度が高ければ高いほど分子量は小さくなる。さらに単量体の投入速度が遅ければ遅いほど重合度は小さくなる。つまり、これらの条件を調節することにより容易に目的とする分子量のものが得られる。

【0038】本発明の製造方法で得られる(共)重合体の重量平均分子量は、製品粘度による作業性を考慮して、通常1,000~50,000、好ましくは3,000~20,000である。中でも重量平均分子量が3,000~10,000のものは分散能や精練性向上効果が最も高いといわれている。

【0039】本発明の製造方法で得られる(共)重合体の濃度は、製品の使用目的や物性、製造コストの影響等によって異なるが通常10~80%、好ましくは20~70%である。

【0040】本発明の(共)重合物は、用途によって、炭素数8~24の高級アルコールにアルキレンオキシドを付加させたものや炭素数8~24の高級脂肪酸にアルキレンオキシドを付加させたものに代表される非イオン系界面活性剤、炭素数8~24の高級アルコールの硫酸エステル塩やスルホコハク酸塩に代表されるアニオン系界面活性剤、ビルダー(苛性ソーダ、ソーダ灰、アンモニア、トリポリリン酸ソーダなどのアルカリビルダー、EDTA、NTA)さらには親水性溶剤(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、消泡剤(シリコン系消泡剤、フロロニック系消泡剤、鉱物油系消泡剤など)などを混合または併用してもよい。

【0041】本発明の製造方法によって得られる α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)(共)重合体は、繊維の精練性向上剤、金属イオン封鎖剤、スケール防止剤、無機顔料の分散剤などに使用される。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の%および部は質量%および質量部を表す。なお製造量は各実施例および比較例は連鎖移動剤を除いてすべて10kgであるGPCによる重量平均分子量の測定法は次の通り。

機種 : Waters 600 (日本ウォーターズ・リミテッド製)

カラム : TSK gel G5000pwXL (東ソー製)

TSK gel G3000pwXL (東ソー製)

カラム温度: 40℃

検出器: RI

溶媒: 0.5%酢酸ソーダ・水/メタノール(体積比70/30)

試料濃度: 0.25質量%

注入量: 200 μ l

標準: ポリオキシエチレングリコール

【0043】実施例1

反応容器にテトラエチレングリコール200部を仕込み、攪拌しながら80℃で塩化チオニル262部を2時間かけて滴下した。同温度を1時間保持した後、30%水酸化ナトリウム水溶液500部を3時間かけて滴下した。同温度で1時間保持した後室温に戻し、分液してテトラエチレングリコールジメルカプタン240部を得た。これを連鎖移動剤Aとする。耐圧反応容器に水320部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液575部、合成した連鎖移動剤A5部および次亜リン酸ソーダ20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成し、ポリアクリル酸45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸の重量平均分子量8,000であった。

【0044】実施例2

耐圧反応容器に水70部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液438.6部、合成した連鎖移動剤A5部および次亜リン酸ソーダ20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液58.5部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成した後、水酸化ナトリウム48%水溶液407.9部を添加し、ポリアクリル酸ナトリウム45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸ナトリウムの重量平均分子量は8,200であった。

【0045】実施例3

耐圧反応容器にエチレングリコール620部、水酸化カリウム3部を仕込み、窒素置換後130℃に昇温した。130~160℃でエチレンオキサイド5,740部を5時間かけて仕込み反応させた。同温度で1時間熟成後、50~70℃に冷却し、水160部、合成ケイ酸マグネシウム60部を加え2時間攪拌後、濾過した。その後脱水して、数平均分子量630のポリオキシエチレングリコール6,000部を得た。ついで、このポリオキシエチレングリコール630部を反応容器に仕込み、攪拌しながら80℃で塩化チオニル260部を2時間かけて滴下した。同温度を1時間保持した後、30%水酸化ナトリウム水溶液500部を3時間かけて滴下した。同温度で1時間保持した後室温に戻し、分液して本発明の連鎖移動剤であるポリオキシエチレングリコールジ-2-メルカプトエチルエーテル600部を得た。これを連鎖移動剤Bとする。耐圧反応容器に水310部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%

%水溶液575部、合成した連鎖移動剤Bを15部および次亜リン酸ソーダ20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成し、ポリアクリル酸45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸の重量平均分子量8,100であった。

【0046】実施例4

耐圧反応容器にペンタエリスリトール680部、水酸化カリウム60部を仕込み、窒素置換後130℃に昇温した。130~160℃でエチレンオキサイド4,450部を5時間かけて仕込み反応させた。同温度で1時間熟成後、50~70℃に冷却し、水160部、合成ケイ酸マグネシウム60部を加え2時間攪拌後、濾過した。その後脱水して、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド20モル付加物5,000部を得た。ついで、この付加物510部を反応容器に仕込み、攪拌しながら80℃で塩化チオニル260部を2時間かけて滴下した。同温度を1時間保持した後、30%水酸化ナトリウム水溶液500部を3時間かけて滴下した。同温度で1時間保持した後室温に戻し、分液して本発明の連鎖移動剤であるペンタエリスリトールのエチレンオキサイド20モル付加物のテトラ-2-メルカプトエチルエーテル580部を得た。これを連鎖移動剤Cとする。耐圧反応容器に水305部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液575部、合成した連鎖移動剤Cを20部および次亜リン酸ソーダ20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成し、ポリアクリル酸45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸の重量平均分子量7,900であった。

【0047】実施例5

耐圧反応容器に水55部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液438.6部、合成した連鎖移動剤Aを20部および次亜リン酸ソーダ20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液58.5部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成した後、水酸化ナトリウム48%水溶液407.9部を添加し、ポリアクリル酸ナトリウム45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸ナトリウムの重量平均分子量は8,100であった。

【0048】実施例6

耐圧反応容器に水50部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液438.6部、

合成した連鎖移動剤Aを25部および次亜リン酸ソーダ20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液58.5部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成した後、水酸化ナトリウム48%水溶液407.9部を添加し、ポリアクリル酸ナトリウム45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸ナトリウムの重量平均分子量は8,000であった。

【0049】比較例1

耐圧反応容器に水310部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液560部、次亜リン酸ソーダ50部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成し、ポリアクリル酸44.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸の重量平均分子量は8,100であった。

【0050】比較例2

耐圧反応容器にイソプロピルアルコール460部、水85部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液380部と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温

度で1時間保持した後、水酸化ナトリウム48%水溶液350部を添加し、減圧下3時間の脱溶剤工程を行い、イソプロピルアルコールを除去し、ポリアクリル酸ナトリウム45.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸ナトリウムの重量平均分子量は10,400であった。

【0051】比較例3

耐圧反応容器に水340部を仕込み、窒素置換後100℃に昇温した。アクリル酸の80%水溶液560部、連鎖移動剤A20部の均一混合物と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを別々に、4時間かけて滴下した。同温度で1時間熟成し、ポリアクリル酸44.8%水溶液を得た。ポリアクリル酸の重量平均分子量は7,900であった。

【0052】製造時間の比較

上記実施例1～6および比較例1～3について、仕込みから取り出しまでの全行程の所要時間を表1に記す。なお製造量は各実施例および比較例すべて10kgである

【0053】

【表1】

	総所要時間 (Hr)
実施例1	9
実施例2	10
実施例3	9
実施例4	9
実施例5	10
実施例6	10
比較例1	9
比較例2	14
比較例3	9

【0054】試験例1：臭気及び経日安定性の評価
実施例1～6および比較例1～3にて作成した重合物を、それぞれ-5℃、25℃および50℃で3ヶ月保管し、外観変化の有無を目視にて判定した。試験結果を表

2に示す。

【0055】

【表2】

試料	臭気	経日安定性			
		(保管温度)	- 5℃	2 5℃	5 0℃
実施例 1	○		○	○	○
実施例 2	○		○	○	○
実施例 3	○		○	○	○
実施例 4	○		○	○	○
実施例 5	○		○	○	○
実施例 6	○		○	○	○
比較例 1	○		×	×	×
比較例 2	×		○	○	○
比較例 3	×		○	○	○

【0056】

注) 記号の説明

臭気:

○

△

×

無臭

やや有る

有る

経日安定性:

○

△

×

変化無し

少し白濁

白濁著しい

【0057】

【発明の効果】本発明の製造法によって得られた(共)重合体は、無色透明であり臭気および経日による変化が

少なく、かつ製造時間が増加することがない。そのため、繊維の精練性向上剤、金属イオン封鎖剤、スケール防止剤、無機顔料の分散剤などの用途に好適である。

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月27日(2000.3.27)

【手続補正1】

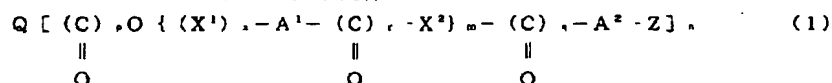
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)単量体

式(1)中、Qは多価アルコールもしくは多価フェノールからOHを除いた残基、および多価カルボン酸からCOOHを除いた残基から選ばれるn価の多価有機基、 X^1 はカルボニル基またはCONH-、 A^1 、 A^2 は炭素数1~8のアルキレン基、 X^2 は酸素原子、硫黄原子またはNH基、ZはSH、SR、SSR、 CX_3 (Rは炭素数1~20のアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシ、アリーロキシまたはシクロアルキル基で、ハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換されていてもよい、Xは塩素原子または臭素原子。)からなる群から選ばれる連鎖移動基、p、q、r、xはそれぞれ0

を、ラジカル重合開始剤、次亜リン酸(塩)および下記一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤の存在下、次亜リン酸(塩)と一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤との比率が、質量比で1/10~10/1で、ラジカル重合をすることを特徴とする α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)(共)重合体の製造方法。

一般式

【化1】

または1、mは0または1~50の整数、nは2~100の整数を表し、[]内および、mが2~50の場合の{ }内はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【請求項2】 α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)が(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物またはその水溶液である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 一般式(1)において、ZがSHである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)において、pとqが0であ

る請求項1～3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】 一般式(1)において、rとxが0、X²が酸素原子である請求項1～4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】 一般式(1)においてmが0である請求項1～5のいずれか記載の製造方法。

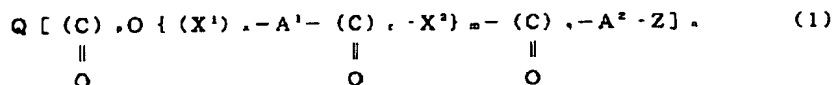
【請求項7】 一般式(1)において、nが2～8である請求項1～6のいずれか記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更



式(1)中、Qは多価アルコールもしくは多価フェノールからOHを除いた残基、および多価カルボン酸からCOOHを除いた残基から選ばれるn価の多価有機基、X¹はカルボニル基またはCONH-、A¹、A²は炭素数1～8のアルキレン基、X²は酸素原子、硫黄原子またはNH基、ZはSH、SR、SSR、CX₃ (Rは炭素数1～20のアルキル、アリアル、アラルキル、ア

【補正内容】

【0007】すなわち本発明は、α、β-不飽和カルボン酸(塩)単量体をラジカル重合開始剤、次亜リン酸(塩)および下記一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤の存在下、次亜リン酸(塩)と一般式(1)で表されるラジカル重合用連鎖移動剤との比率が、質量比で1/10～10/1で、ラジカル重合をすることを特徴とするα、β-不飽和カルボン酸(塩)(共)重合体の製造方法である。

一般式

【化2】

ルコキシ、アリーロキシまたはシクロアルキル基で、ハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換されていてもよい。Xは塩素原子または臭素原子。)からなる群から選ばれる連鎖移動基、p、q、r、xはそれぞれ0または1、mは0または1～50の整数、nは2～100の整数を表し、[]内および、mが2～50の場合の{ }内はそれぞれ同一でも異なってもよい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 HA03 HB02 HB26 NA24 NA25

NA32 PA10 PA69 PC08

4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA06Q

AA07Q AA15Q AA19Q AB00Q

AB02Q AB03Q AB04Q AB08Q

AJ02P AJ08P AJ09P AK02P

AK03P AK19P AL03Q AL04Q

AL05Q AL09Q AR09Q AR10Q

AR17Q AR22Q AS02Q AS03Q

AS15Q AU21Q CA01 CA04

FA02 FA03 FA04 FA19